

Arganovo ulje

ŽELJAN MALEŠ¹, GJURO MIŠKOVIĆ², MIRZA BOJIĆ³, IVANA ĆURAK⁴

¹Sveučilište u Zagrebu, Farmaceutsko-biokemijski fakultet,
Zavod za farmaceutsku botaniku, Schrottova 39, 10 000 Zagreb

²Tonus Relaxo d.o.o., Stubička 33, 10 000 Zagreb

³Sveučilište u Zagrebu, Farmaceutsko-biokemijski fakultet,
Zavod za farmaceutsku kemiju, Ante Kovačića 1, 10 000 Zagreb

⁴Kemig, d.o.o., Donjozelinska 114, 10 382 Donja Zelina

UVOD

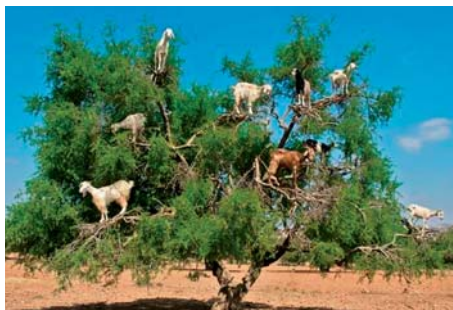
Iako poznato već stoljećima kao izvrsno ulje za njegu kože i kose, arganovo ulje danas ima sve veću popularnost te postaje sve češće neizostavna sastavnica u svijetu kozmetologije, odnosno farmacije. Ovaj »čudotvorni sastojak« je najskuplje jestivo ulje na svijetu, dobiveno hladnim tiještenjem sjemenki ploda biljke argan – *Argania spinosa* (L.) Skeels koja uspijeva isključivo na području jugozapadnog Maroka pa se nerijetko ovo ulje naziva i marokanskim uljem ili tekućim zlatom (1).

Biljka argan pripada porodici Sapotaceae, kojoj primjerice pripada i Shea drvo (*Butyrospermum parkii* Kotschy), a karakteristična je po izuzetnoj otpornosti na sušu i visoke temperature (podnosi čak i do 50° C). Često se naziva i sveto drvo, dugog je životnog vijeka, od 150–200 godina, a ako ugrine može nakon sedam godina ponovno izrasti.

Drvo argana je oblikom slično drvu masline. Visoko je od 8–10 metara, listovi su sitni i tamnozeleni na grančicama koje su pri krajevima šiljaste. Pripada vazdazelenim biljkama, ali kod dugotrajnih razdoblja suše može izgubiti listove. Cvjetovi argana cvatu tijekom svibnja i lipnja u zelenkastožutoj do bijeloj boji. Plodovi su sitni, zelenožuti i ovalni, oblikom i veličinom slični plodu masline (slika 1.) Prilikom sazrijevanja poprimaju smeđu boju. Sadrže debelu ovojnicu koja pokriva mesnatu pulpu, unutar koje se nalazi vrlo čvrst orah koji čini 25 % mase ukupnog ploda. Orah sadrži najčešće 1–3 sjemenke koje su bogate uljem. Vrijeme sazrijevanja ploda katkad traje i dvije godine. Kora debela je grube i nepravilne površine zanimljivog uzorka koji podsjeća na krokodilsku kožu. Osim sjemenki bogatih uljem i plodovi i listovi argana sadrže brojne aktivne spojeve poput proteina, peptida i saponina (2, 3).



Slika 1. Grančice argana s listovima i plodovima



Slika 2. Koze u krošnji argana

Zbog navedene otpornosti na sušu, šume argana su najvažnije prirodno blago Maroka. Ova endemska vrsta prekriva površinu od otprilike 8000 km², svojim širokim krošnjama čini hlad u pretežno pustinjskoj zemlji te štiti tlo od suše i pridonosi njegovoj plodnosti. Korijenje prodiire duboko u slojeve zemlje, čak do 30 m, štiti tlo od erozije i što je najvažnije, sprječava dezertifikaciju odnosno širenje pustinja. Time pridonosi održavanju ekološke ravnoteže, stoga je UNESCO arganove šume uvrstio na Popis svjetske prirodne baštine. Proizvodnja ovog ulja neizostavni je dio marokanskog ekonomskog sustava i kulturne ostavštine, budući da se i danas dobivanje radi na tradicionalan način reguliran zakonom i starim običajima starosjedilaca Maroka (Berbera), a zanimljivo je da u ovom procesu sudjeluju isključivo žene, kojima je proizvodnja ovog ulja predstavljala važnu komponentu njihove suverenosti i emancipacije koje se ni danas unatoč pokušajima mehanizacije i modernizacije ne žele odreći (3, 4).

Svježi arganovi plodovi vrlo često su hrana kozama koje se spretno penju među njegove krošnje (slika 2.), pojedu mesnati dio ploda, a izbacuju neprobavljene tvrde orahe sa sjemenkama. Prije su se ti orasi skupljali i čistili te koristili za dobivanje ulja, no danas se to više ne radi na taj način i u vrijeme dok traje skupljanje plodova, kozama nije dopušteno da budu prisutne u arganovim šumama i jedu plodove.

Dobivanje ulja

Dobivanje arganovog ulja je fizički zahtjevan proces. Dovoljno je spomenuti da je za jednu litru ulja potrebno otprilike 25–30 kg plodova iz kojih se razbijanjem dobiva svega 2 kg sjemenki, a cijeli proces traje najčešće čak tri dana. Proizvodnja ulja počinje skupljanjem plodova koji u proljeće nakon travnja, postaju zreli i smeđi te padaju na tlo. Plodovi se skupljaju ručno što ponekad potraje i mjesec dana. Potom se suše na suncu katkad i nekoliko tjedana.

Zreli plodovi sadrže smeđu ovojnicu (slika 3.) koja se mora ukloniti da bi došli do pulpe i oraha unutar kojeg se nalaze sjemenke s uljem.



Slika 3. Osušeni plod, orah i sjemenka argana

Uklanjanje ovojnice i pulpe se kao i cijeli proces obavlja ručno. Potom se udaranjem kamen o kamen u već uvježbanom postupku od najčešće tri do četiri udarca, razbija orah i oslobađaju neoštećene sjemenke. Jezgra je vrlo tvrda, čak šesnaest puta tvrđa od primjerice lješnjaka pa je ovaj korak vrlo zahtjevan. Sljedeći korak ovisi o krajnjoj namjeni ulja. Ako će se primjenjivati u prehrambene svrhe, sjemenke se prže, a u slučaju krajnje kozmetičke primjene proces prženja se preskače da bi se izbjegao ne previše privlačan orašast miris u kozmetičkim pripravcima. To je ujedno i razlog zašto su danas na tržištu arganova ulja kozmetičke kvalitete vrlo često i dezodorirana. Dezodoriranje se provodi destilacijom vodenom parom, a obradom ulja na taj način smanjuje se primjerice razina antioksidansa u ulju za 20 %. Stoga su nedezodorirana hladno tiještena ulja unatoč mirisu svakako bolji izbor za kozmetičku primjenu.

Prženje sjemenki traje relativno kratko, direktno na vrućoj posudi dok sjemenke ne promijene boju. Prženje olakšava tiještenje i omogućava veći prinos ulja. Zato je proizvodnja kozmetičkog ulja puno zahtjevnija zbog izostanka ove faze, sjemenke se teže tiješte i dobiva se manje ulja pa je stoga i cijena ulja kozmetičke kvalitete ujedno i puno viša. Ako su sjemenke prošle proces prženja, slijedi hlađenje, a nakon toga proces je ponovno isti za pržene i nepržene sjemenke, a to je mljevenje. Mljevenje se odvija pomoću tradicionalne kamene miješalice ili mlina (slika 4.) koji se naziva *azerg*.

Sjemenke se ubacuju u rupu na vrhu dok se miješalice vrti. Na taj se način dobiva pasta žute do smeđe boje (slika 4.). Nakon što se pasta ohladi i dovoljno skrutne, rukama se tiješti te se na taj način ekstrahira arganovo ulje (slika 5.). Dobiveno ulje se potom dekantira, a preostali dio sad već pomalo suhe i iskorištene paste rabi se za hranjenje životinja, jer je bogat hranjivim tvarima, prvenstveno proteinima. Ručnim dobivanjem ekstrahira se iz sjemenki 30–50 % ulja. Rok valjanosti ovako dobivenog ulja je otprilike 2 godine, a prednost je i to što je bogato tokoferolima koji kao prirodni antioksidansi usporavaju kvarenje ulja i posljedično porast peroksidnog broja. Oksidaciju usporava i pakiranje ulja u tamnu ambalažu da bi se zaštitilo od svjetlosti. Ovako dobiveno ulje sadrži dosta suspendiranih i lebdećih čestica, stoga se ostavlja dva tjedna da bi se



Slika 4. Kamena miješalica



Slika 5. Tiještenje arganovog ulja

čestice istaložile, a dalje se može filtrirati ovisno o željenom zahtjevu čistoće (5). Tekstura mu je gusta i pri nanošenju na kožu teška, ali ima brzu moć upijanja, za razliku od krivotvorenih ulja koja su obično lagane teksture i »skliska« na koži.

Kemijski sastav i primjena

Primjena ulja argana za njegu kože, kose i noktiju proteže se već stoljećima na području Maroka, a veliku popularnost u ostalim dijelovima svijeta stječe posljednjih godina. Berberi su ga primjenjivali tradicionalno za zaštitu kože od grubih životnih uvjeta – vrole pustinje i sunca te snažnog vjetra. Također su ga rabili za masažu, tretiranje bolesti kože poput kozica, ekcema i akni pa čak i kod reume, kod trudnica za sprječavanje strija. Osim u raznovrsnim kozmetičkim pripravcima, ovo se ulje može primjenjivati i u prehrambene svrhe, popularno je u tradicionalnim jelima Maroka poput tažina ili kus-kusa, kao preljev salatama, a sve češće je prisutno i u europskim kuhinjama. U Maroku se tradicionalno gostima služi med i arganovo ulje kao znak dobrodošlice (6).

Po kemijskom sastavu, 99 % arganovog ulja sastoji se od triglicerida koji sadrže do 80 % mononezasićenih i 20 % zasićenih masnih kiselina. Od nezasićenih masnih kiselina najzastupljenije i za biološki učinak najbitnije su oleinska (45 %) i linolenska kiselina (34 %), a sadrži još stearinsku i palmitinsku kiselinu kao zasićene masne kiseline. Ovakav sastav masnih kiselina prilično je sličan ulju sezama i kikirikija (7). Preostalih 1 % arganovog ulja čini neosapunjiva tvar, koja se sastoji od karotena (37 %), tokoferola (8 %), triterpenskih alkohola (20 %), sterola (29 %) i ksantofila (5 %). Od svih tokoferola najzastupljeniji je γ -tokoferol (81–92 %), dok su ostali prisutni u manjim količinama: α -tokoferol (2,4–6,5 %), β -tokoferol (0,1–0,3 %) i δ -tokoferol (6,2–12,8 %). Ulje argana sadrži i derivate fenola, poput kavene kiseline, oleuropeina, vanilinske kiseline, tirosola, ferulične i siringične kiseline, katehola, rezorcinola, epikatehina i katehina (7, 8).

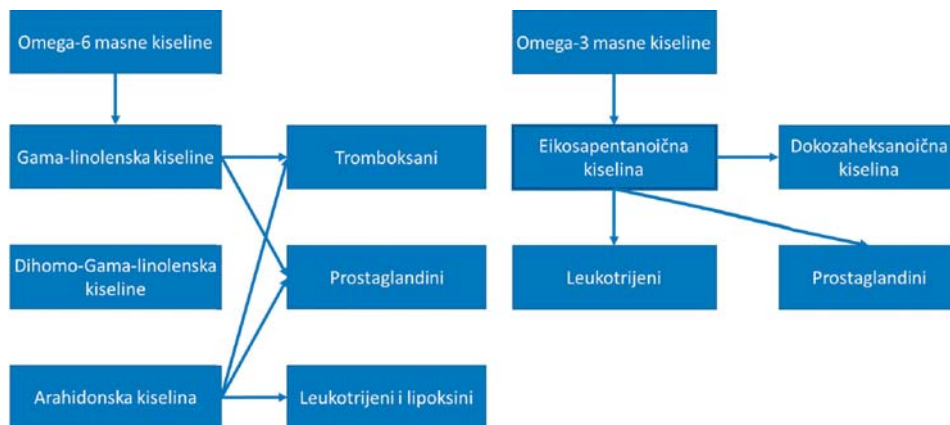
Najzastupljenija linolenska kiselina (C_{18}) je esencijalna masna kiselina, prethodnik u sintezi arahidonske kiseline (C_{20}). Ove kiseline su poznate i kao omega-6 masne kiseline, a bitne su za izgradnju i obnavljanje fosfolipidnih membrana stanica. Navedene kiseline značajno utječu na fluidnost staničnih membrana i obnovu hidrolipidnog sloja epidermisa, čime se smanjuje transepidermalni gubitak vode te jača barijerna funkcija epidermisa. Na taj način sprječavaju isušivanje kože te gubitak elastičnosti, a koža postaje mekša. Ulja, poput arganovog, s visokim sadržajem linolenske kiseline često se primjenjuju u kozmetičkim pripravcima namijenjenim za problematičnu kožu sklonu aknama jer pomažu regulirati lučenje loja (sebuma) i ne ostavljaju mastan trag na koži.

Arganovo ulje bogato je još jednom esencijalnom masnom kiselinom, oleinskom kiselinom. Ona djeluje emolijentno na kožu, odnosno omekšava te pruža potrebnu hidrataciju. Ulje se može rabiti u kozmetičkim pripravcima za sve tipove kože (masne, suhe i mješovite), iako je najpogodnije za njegu suhe i zrele kože. Osim za njegu kože, ovo ulje omekšava i jača kosu te joj vraća sjaj, a primjenjuje se u šamponima, regeneraatorima i maskama za kosu (9–12).

Sve više istraživanja dokazuje izrazito kardioprotektivan učinak ulja argana, koje regulira krvni tlak i smanjuje pojavu inzulinske rezistencije. Također sprječava lipidnu peroksidaciju te djeluje protuupalno i antiaterogeno, a pridonosi i snižavanju razine LDL-a, VLDL-a i kolesterola u krvi.

No treba imati na umu da je linolenska kiselina prethodnik ne samo dihomogama-linolenske kiseline, koja se prevodi u za organizam povoljne tromboksane i prostaglandine (slika 6.) koji djeluju protuupalno, već i spomenute arahidonske kiseline, koja se prevodi u za organizam nepovoljne prostaglandine i tromboksan koji djeluju proupalno. Zato je za kardioprotektivni učinak omega-6 masnih kiselina bitan i unos omega-3 masnih kiselina te prije svega usklađen omjer unosa obje vrste kiselina (13–15).

Ulje argana kao i sva biljna ulja koja se dobivaju iz sjemenki, bogato je tokoferolima. Ukupna količina tokoferola iznosi oko 630 mg kg^{-1} , to je otprilike četiri puta veća količina nego primjerice u maslinovom ulju. Kao najzastupljeniji γ -tokoferol, ujedno je i najučinkovitiji od svih tokoferola, nositelj je blagotvornih svojstava od kojih je najvažniji antioksidativni ili »anti-stres« učinak te protuupalno djelovanje koji pridonosi i povoljnom lipidnom profilu. Primjenjuje se u kozmetičkim pripravcima za liječenje akni i upalnih promjena na koži, ublažavanje opekline i reume, ali i za njegu zrele kože u *anti-age* kozmetici jer usporava starenje kože i smanjuje pojavu bora, a pridonosi i jačanju kose i noktiju. Zanimljivo je da tokoferoli i njihovi esteri također djeluju i proapoptotički na tumorske stanice, posebno izraženo kod karcinoma prostate te smanjuju povećanje stanica kolorektalnog tumora (16–18).



Slika 6. Metabolizam omega-6 i omega-3 masnih kiselina

Protuupalnom i regenerativnom učinku arganovog ulja pridonose i prisutni steroli, od kojih su najzastupljeniji shotenol i spinasterol te saponini i fenoli. Shotenol i spinasterol su karakteristični za porodicu Sapotaceae i nisu često zastupljeni u biljnim uljima. Steroli također pokazuju protutumorsko djelovanje, a imaju važnu ulogu u snižavanju kolesterola, jer se zbog svoje slične kemijske strukture natječu s endogenim kolesterolom i smanjuju njegovu apsorpciju, a time i njegovu koncentraciju u krvi zbog čega danas sve češće zamjenjuju kolesterol u kozmetičkoj primjeni (13).

Sadržaj fenola u arganovom ulju je vrlo nizak, no unatoč tome, zbog svoje farmakološke aktivnosti fenoli mogu imati značajnu ulogu u učinku ulja, a pridonose i njegovom okusu. Zbog većeg udjela masnih kiselina, teže im je odrediti sadržaj, a najlakše je odrediti količine kavene kiseline i oleuropeina. Upravo su fenoli razlog zbog kojeg se arganovo ulje može rabiti za njegu ne samo suhe već i masne kože, a može se dodavati i u proizvode za sunčanje jer štiti od UV zračenja (13). Osim ulja, i plodovi i listovi argana bogati su polifenolima, a izolirani fenolni ekstrakti iz argana dokazano smanjuju oksidaciju LDL-a, djeluju antioksidativno i antiproliferativno (14, 15, 19, 20).

Skvaleni su prisutni u arganovom ulju u prilično visokoj koncentraciji, otprilike 0,3 %, čak duplo više nego u većini drugih biljnih ulja. Djeluju detoksikacijski odnosno pospješuju i pojačavaju izlučivanje ksenobiotika. Prirodni su spojevi kojeg luče žlijezde lojnice, a sprječavaju i oksidaciju nezasićenih masnih kiselina u koži te djeluju protuupalno pa je arganovo ulje pogodno i za njegu kože sklone ljuskanju i crvenilju. U kozmetičkim pripravcima skvaleni pridonose zaštiti kože od karcinoma. Osim skvalena, za zaštitu kože bitni su i karoteni, koji od preostalih 1 % neosapunjive tvari

čine najveći udio. Jedini prisutni karoteni u arganovom ulju su ksantofili. Po svom sastavu karoteni se dijele na dvije skupine, nezasićene ugljikovodike terpena te ksantofile koji u svojoj kemijskoj strukturi još sadrže i kisik, u obliku hidroksi skupine (npr. zeaksetin i lutein), keto, epoksi ili karboksilne skupine. Najzastupljeniji ksantofil lutein ključan je za zaštitu kože od UV zračenja te popratnih štetnih posljedica. Triterpenski alkoholi su još jedna skupina važnih biološki aktivnih spojeva, od kojih tirukalol (27,9 %), β -amirin (27,3 %) djeluju regeneracijski na kožu, pomažu zacjeljivanju te pružaju zaštitu, a butirospermol (18,1 %) pridonosi protuupalnom učinku, dok lupeol (7,1 %) osim protuupalnih svojstva pokazuje i protukancerogeno djelovanje, a djeluje i antiseptički (21, 22). Zaštitni i regenerativni učinak aktivnih sastavnica argana opravdavaju i primjenu u pripravcima za uklanjanje šminke i nečistoće na koži (10).

ZAKLJUČAK

Arganovo ulje primarno sadrži trigliceride s visokim udjelom mononezasićenih masnih kiselina koje imaju pozitivan utjecaj na bolesti krvožilnog sustava. Također sadrži vitamin E, skvalene i polifenole koji pridonose njegovom antioksidativnom, protuupalnom i antikancerogenom djelovanju. Njegova vanjska primjena opravdava nadimak *Argania cosmetosa*. S obzirom na sve veću popularnost i neizostavnost u širokom spektru kozmetičkih pripravaka, može se zaključiti da mu pripada s punim pravom i da ga svojim blagotvornim učinkom na zdravlje i ljepotu u potpunosti opravdava.

Argan oil

Ž. Maleš, Gj. Mišković, M. Bojić, I. Ćurak

Abstract

Although known for centuries as an excellent oil for skin and hair care, argan oil has become increasingly popular as indispensable ingredient in cosmetology or pharmacy. Argan oil is the most expensive edible oil in the world, obtained by cold press from argan (*Argania spinosa* L. Skeels) plant seeds, which only grows in the area of southwestern Morocco. Major constituents of argan oil are triglycerides containing up to 80 % of monounsaturated including oleic and linolenic acids alongside with polyphenols, squalens and tocopherols. These constituents are responsible for biological properties of argan oil that include antiinflammatory, cardioprotective and antioxidant among others.

1. <https://olvea.com/>, datum pristupa: 13.7.2018.
2. Dominique G, Charrouf Z. Argan oil and other argan products: Use in dermocosmetology. *Eur J Lipid Sci Technol.* 2011; 113:403–408.
3. Stussi I, Henry F, Moser P, Danoux L, Jeanmaire C, Gillon V, Benoit O, Charrouf Z, Pauly G. *Argania spinosa* – How ecological farming, fair trade and sustainability can drive the research for new cosmetic active ingredients. *SOFW J.* 2005; 131:59–62.
4. <http://www.opuntia-company.com/>, datum pristupa: 13.7.2018.
5. <https://www.sunsarabeauty.com/>, datum pristupa: 13.7.2018.
6. Chafchaoui-Moussaoui I, Charrouf Z, Guillaume D. Triterpenoids from *Argania spinosa*: 20 years of research. *Nat Prod Commun.* 2013; 8:43–46.
7. Khallouki F, Spiegelhalter B, Bartsch H, Owen RW. Secondary metabolites of the argan tree (Morocco) may have disease prevention properties. *African J Biotechnol.* 2005; 4:381–388.
8. Cherki M, Berrougui H, Drissi A, Adlouni A, Khalil A. Argan oil: which benefits on cardiovascular diseases? *Pharmacol Res.* 2006; 54:1–5.
9. Monfalouti HE, Guillaume D, Denhez C, Charrouf Z. Therapeutic potential of argan oil: a review. *J Pharm Pharmacol.* 2010; 62:1669–1675.
10. <https://www.lamotte-oils.de/>, datum pristupa: 13.7.2018.
11. Goodman DS. The role of arachidonic acid metabolites in cardiovascular homeostasis. Biochemical, histological and clinical cardiovascular effects of non-steroidal anti-inflammatory drugs and their interactions with cardiovascular drugs. *Drugs.* 1987; 33:S47–55.
12. <http://www.plantagea.hr/>, datum pristupa: 13.7.2018.
13. <http://tresbazar.wordpress.com/>, datum pristupa: 13.7.2018.
14. Khallouki F, Eddouks M, Mourad A, Breuer A, Owen RW. Ethnobotanic, Ethnopharmacologic Aspects and New Phytochemical Insights into Moroccan Argan Fruits. *Int J Mol Sci.* 2017; 18:2277.
15. Vaughn AR, Clark AK, Sivamani RK, Shi VY. Natural Oils for Skin-Barrier Repair: Ancient Compounds Now Backed by Modern Science. *Am J Clin Dermatol.* 2018; 19:103–117.
16. Charrouf Z, Guillaume D. Phenols and Polyphenols from *Argania spinosa*. *Am J Food Technol.* 2007; 2:679–683.
17. El Babili F, Bouajila J, Fouraste I, Valentin A, Mauret S, Moulis C. Chemical study, antimalarial and antioxidant activities, and cytotoxicity to human breast cancer cells (MCF7) of *Argania spinosa*. *Phytomedicine.* 2010; 17:157–160.
18. Drissi A, Girona J, Cherki M, Godàs G, Derouiche A, El Messal M, Saile R, Kettani A, Solà R, Masana L, Adlouni A. Evidence of hypolipemiant and antioxidant properties of argan oil derived from the argan tree (*Argania spinosa*). *Clin Nutr.* 2004; 23:1159–1166.
19. Caporarello N, Olivieri M, Cristaldi M, Rusciano D, Lupo G, Anfuso CD. Melanogenesis in uveal melanoma cells: Effect of argan oil. *Int J Mol Med.* 2017; 40:1277–1284.
20. Khallouki F, Voggel J, Breuer A, Klika KD, Ulrich CM, Owen RW. Comparison of the major polyphenols in mature Argan fruits from two regions of Morocco. *Food Chem.* 2017; 221:1034–1040.
21. Cabrera-Vique C, Marfil R, Giménez R, Martínez-Augustin O. Bioactive compounds and nutritional significance of virgin argan oil-an edible oil with potential as a functional food. *Nutr Rev.* 2012; 70:266–279.
22. Güçlü-Ustündağ O, Mazza G. Saponins: properties, applications and processing. *Crit Rev Food Sci Nutr.* 2007; 47:231–258.

Primljeno 13. srpnja 2018.